

TSuyoshi KAITO et al
F6931
Jordan and Hamburg
212-986-2340

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

04/03/01
JC996 U.S. PRO
09/829296

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2000年 4月12日

出願番号

Application Number: 特願2000-110269

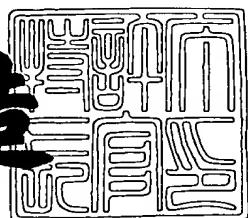
出願人

Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2001年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3009328

【書類名】 特許願
 【整理番号】 2205010074
 【提出日】 平成12年 4月12日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 10/40
 H01M 10/44

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
 会社内

【氏名】 皆藤 豪

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
 会社内

【氏名】 美濃 辰治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
 会社内

【氏名】 芳澤 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極と有機電解液からなる発電要素を電池外装ケース内に収容した非水二次電池において、熱応動で外部電源からの充電回路を切断すると同時に放電回路に切り替え接続する復帰型のスイッチを有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 前記スイッチは形状記憶合金からなるスイッチであることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 正極、負極と有機電解液からなる発電要素を電池外装ケース内に収容した非水二次電池において、感温素子の一部を絶縁体ではさみ、その両外側に第1の導電板と第2の導電板を配し、前記感温素子が所定温度に達し作動、復帰することにより、前記感温素子と前記第1の導電板、および前記感温素子と前記第2の導電板、の間で電気的接続を繰り返し切り替えることが可能なスイッチを有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項4】 前記スイッチは形状記憶合金からなるスイッチであることを特徴とする請求項3に記載の非水二次電池。

【請求項5】 正極、負極と有機電解液からなる発電要素と、前記発電要素を収納する電池外装ケースと、金属製の外部端子蓋、金属製の内部端子蓋、絶縁体のガスケット、金属製のリング、絶縁板、および感温素子とを有し、かつ前記電池外装ケース上に電池と一緒に設置されスイッチを備えた非水二次電池において、

前記外部端子蓋は前記感温素子の一部と電気的に接続され、

前記内部端子蓋は前記感温素子と接触している面に、感温素子と電気的に接続していない一部が絶縁物により覆われ、

前記ガスケットは前記外部端子蓋と前記絶縁板と前記感温素子と前記内部端子蓋の外周部に配され、

前記リングは前記ガスケットのさらに外周部に配され、前記電池外装ケースと電気的に接続され、かつ、内周側の一部に突起部をもち、

前記リング上に設けられた突起部は前記ガスケットの一部に設けられた穴部を通して前記ガスケットの内周部の前記絶縁物上に配され、

前記感温素子は前記内部端子蓋と前記絶縁板との間に配され、所定温度に達すると前記外部端子蓋から切り離され前記突起部を電気的に接続し、所定温度より低くなると前記突起部から切り離され前記外部端子蓋に再び電気的に接続することを特徴とする非水二次電池。

【請求項6】 前記スイッチは形状記憶合金からなるスイッチであることを特徴とする請求項5に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水二次電池の改良に関し、殊に電池の信頼性の向上に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として、小型・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で非水二次電池、なかでもリチウムイオン系の電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有することから、種々のリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池が提案され、一部実用化に至っている。

【0003】

一方、電池の高容量化、高エネルギー密度化が進むにつれ、電池内の活物質充填率の向上、すなわち空隙体積の減少がなされてきた。このような中で、電池の漏液や特性劣化等に対する信頼性の向上が不可欠な課題となってきている。このようなリチウムイオン系の電池は非常に高電圧を示す電池である。従って、通常の使用範囲（電圧や温度）を超える過充電や高温放置のような異常時には、電解液が分解することによりガスが発生し、電池の漏液や特性劣化等を引き起こすおそれがあり、これにより、電池の信頼性を損なうおそれがある。

【0004】

このような課題を解決すべく、従来よりいくつかの保護装置つきの電池が提案

されている。例えば、特開平8-185849号公報では、電池の温度上昇を感じし、形状記憶部材を用いて外部との回路を切断するようにしたものが提案されている。また、特開平11-40204号公報では、電池の内圧上昇または温度上昇を感じし、電池を充電回路から切り離す、また充電電圧以上で作動するバリスタ素子を用い、過充電保護を行うものが提案されている。また特開平10-255757号公報では、電池の温度上昇を感じし、形状記憶合金を用いて電池の正極側と負極側を短絡させ電池を放電させようとするものが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特開平8-185849号公報の例では、電池が充電中に連続過充電状態となり漏液したりする危険性は回避できるが、外部との回路を切断した後の電池は過充電状態であり、この電池が加熱された場合の漏液や特性劣化のような信頼性の低下に対しては無防備である。

【0006】

また、特開平11-40204号公報の例の場合も、電池が充電中に連続過充電状態となり、漏液したりする危険性は回避できるが、外部との回路を切断した後、またバリスタ素子が作動した後の電池は過充電状態であり、この電池が加熱された場合の漏液や特性劣化のような信頼性の低下に対しては無防備である。

【0007】

また、特開平10-255757号公報の例では、その保護機構が作動した後も外部との回路は接続されたままであるため、特に大電流が流れた場合等は、接続抵抗等の条件によっては充電器より電池にも電流が流れ、電池が充電され続ける危険性がある。

【0008】

本発明はこのような従来の課題を解決するものであり、非水二次電池の信頼性の向上を計ることを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するため、電池に過充電等の異常が発生しても、熱

応動で外部電源からの充電回路を切断すると同時に放電回路に切り替え接続する復帰型のスイッチおよびそれに伴う充電、放電切り替え回路を具備したものである。

【0010】

前記スイッチを要とする保護装置は、通常は同極内部端子と同極外部端子がスイッチを通して導通状態となり、温度上昇時には、内部端子と外部端子がスイッチによりその導通が切断されると同時に、異極内部端子間がスイッチを通して導通されるようにしたので、通常時には外部電源からの充電が可能で、温度上昇時にはその充電回路が切断されると同時に放電回路に接続、電池が放電される。これにより連続的な充電（過充電）状態にさらされても、電池温度上昇により充電が止まり、かつ放電されることにより電池の信頼性が確保できる。また、スイッチを繰り返し切り替えが可能な復帰型のものを使用することにより、例えば充電器を正常なものに取りかえることにより、電池の再使用も可能となる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態をリチウムイオンポリマー電池、リチウムイオン二次電池を例に図面を参照しながら説明する。

【0012】

図1及び図2は本発明の一実施形態であるリチウムイオンポリマー電池の上面図及び断面図である。

【0013】

正極15は、ラス加工したアルミニウム箔を集電体15aとして、この両面に正極活性物質であるLiCoO₂と導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤兼電解液保持剤としてのポリマー、例えばフッ化ビニリデン（VDF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体P（VDF-HFP）を有機溶媒に混練分散させたペーストを塗着乾燥し、正極活性物質層15bとしたものである。

【0014】

一方負極16は、銅箔からなる集電体16aの両面に負極活性物質であるカーボンと前記P（VDF-HFP）を有機溶媒に混練分散させたペーストを塗着乾燥

し、負極活物質層16bとしたものである。

【0015】

この負極1枚の両面に1枚ずつ計2枚の前記P(VDF-HFP)のフィルムからなるポリマー製セパレータ17を配し、さらにその外側両面に1枚ずつ計2枚の前記正極で挟み込み、全体が図2に示すように積層一体化し発電要素18が構成される。15cは正極の集電体に設けたリード取り付け部であり、ここにアルミニウム製正極リード19が溶接されている。16cは負極の集電体に設けたリード取り付け部であり、ここに銅製負極リード20が溶接されている。

【0016】

21はアルミニウム箔を中間の一層とし、その内側にポリプロピレンフィルムを、外側にポリエチレンテレフタレートフィルムとナイロンフィルムをそれぞれラミネートで一体化したアルミラミネートフィルムから形成されたアルミラミネート袋である。このアルミラミネート袋21の内部に収容された発電要素18は、正極リード19及び負極リード20がアルミラミネート袋の外部へ引き出され、その先端が出入力端子22、23とされている。24、25はリード19、20の中間部分に設けられた絶縁保護フィルムであり、袋21の開口部を熱融着などで封口する際にリード19、20の電気的絶縁と気密を確保するものである。

【0017】

尚、アルミラミネート袋21は、前記のアルミラミネートフィルムを帯状に切断し、その長さ方向の中央部Tで2つ折りし、上下の2辺P1とP2を予め熱融着したものであり、開口している残り1辺のP3部分から発電要素18を挿入し、所定量の電解液の注入後に、ここも熱融着で閉じられる。電解液には、ECとDECとMPとを30:50:20の体積比混合した溶媒に、1.5mol/1のLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0018】

本発明のスイッチA1は、例えば、図10に示すように、正極リード19に、電池の温度を感知できるようにアルミラミネート袋に貼り付けた状態で取り付けることができる。その構造は、図3のように形状記憶合金からなる感温素子1の一部である非可動部を絶縁体2ではさみ、その両外側に第1の導電板3aと第2

の導電板3 bを配するものとなっており、感温素子は充電回路である第1の導電板3 aに電気的に接続している。この感温素子が、回路の接続を充電回路から放電回路に切り替える機能を備えており、電池温度が60°Cを超えると変形し、第1の導電板から放電回路側である第2の導電板へと電気的な接続が入れ替わる。また、電池温度がもとの常温へ戻ると、感温素子はもとの形状へ戻り、第1の導電板へと電気的な接続が入れ替わる。そのため、充電器が故障した場合に想定される連続充電による過充電や大電流充電の場合に、電池の漏液や特性劣化等を防ぐことができる。

【0019】

図4は前記リチウムイオンポリマー電池の場合の充電回路、放電回路の簡略図である。図4の(a)はスイッチA1の作動前または復帰時の回路接続状態である。この状態のときは、同極内部端子と同極外部端子がスイッチを通して導通状態であり、外部電源26からの電流を電池27に供給できる。一方、図4の(b)はスイッチA1作動後(電池温度が60°Cを超えた状態)の回路接続状態である。この状態のときは、内部端子と外部端子がスイッチによりその導通が切斷されると同時に、異極内部端子間がスイッチを通して導通されるので、外部電源26からの電流供給を遮断すると同時に電池27が放電される。Rは放電時に大電流が流れないようするための抵抗体(10Ω)であり、急激な放電による発熱を防ぐものである。Rの抵抗値は一定値に限定されるものではなく、電池のサイズ、性能等により随時設定されるものである。また、スイッチA1を設置する位置は、正極リード側に限定されるものではなく、外部電源と電池をつなぐ回路上で放電回路に接続可能、かつ電池温度を感知できる位置であればいずれの場所であってもかまわない。ここで感温素子1として使用の形状記憶合金はその温度が25°C付近に下がると、もとの形状に変形復帰する復帰型である。尚、この形状記憶合金、すなわちスイッチの作動及び復帰温度は、電池温度60°Cや25°Cに限定されるものではなく、電池のサイズや性能、使用温度範囲等により随時設定されるものである。

【0020】

これにより連続的な充電(過充電)状態にさらされても、電池温度上昇により

充電が止まり、かつ放電されることにより電池の信頼性が確保できる。また、スイッチを繰り返し切り替えが可能な復帰型のものを使用することにより、例えば充電器を正常なものに取りかえることにより、電池の再使用も可能となる。

【0021】

一方、図5は本発明の一実施形態であるリチウムイオン二次電池の縦断面図、また図6は正極の断面図、図7は負極の断面図である。

【0022】

正極28は、アルミニウム箔を集電体28aとして、この両面に正極活性物質であるLiCoO₂と導電剤としてのアセチレンブラック及び接着剤としてのPTEをカルボキシメチルセルロース水溶液に混練分散させたペーストを塗着乾燥し、正極活性物質層28bとしたものである。

【0023】

一方負極29は、銅箔からなる集電体29aの両面に負極活性物質であるメソフェーズ小球体粉末を2800°Cの高温下で黒鉛化したメソフェーズ小球体粒子とスチレン/ブタジエンゴムをカルボキシメチルセルロース水溶液に混練分散させたペーストを塗着乾燥し、負極活性物質層29bとしたものである。

【0024】

これら正、負極の間にポリエチレン製多孔質フィルム30を介してこれらを渦巻状に巻回して極板群を構成、成形し、これをアルミニウム製電池ケース10に収納した。この電池ケース10上には、本発明のスイッチB1が設置されており、電池ケース10とスイッチB1間には電気的接続が保たれている。上記正極からはアルミニウム製正極リード31が引き出されて電池ケース10に、負極からは銅製負極リード32が引き出されてスイッチB2内の内部端子蓋6に接続されている。

【0025】

電解液には、ECとDECとMPとを30:50:20の体積比混合した溶媒に、1.5mol/1のLiPF₆を溶解したものを用い、所定量封入した。

【0026】

スイッチB1は、電池外装ケース10上に電池と一体に設置され、その構造は

、図9のように金属製の外部端子蓋4、金属製の内部端子蓋6、絶縁体のガスケット7、金属製のリング5と、絶縁体の絶縁板8と、形状記憶合金からなる感温素子9とを有している。外部端子蓋4は感温素子9と電気的に接続され、内部端子蓋6は感温素子9と接触している面に、感温素子9と電気的に接続していない一部が絶縁物11により覆われている。尚、外部端子蓋4と内部端子蓋6は入れ替わっても構わない。ガスケット7は外部端子蓋4と絶縁板8と感温素子9と内部端子蓋4の外周部に配され、リング5はさらにその外周部に配されている。リング5はその内周側に突起部12を有し、リング5自体は電池外装ケース10と電気的に接続されている。このリング5上に設けられた突起部は、ガスケット7の一部に設けられた穴部13を通してガスケット7の内周部の絶縁物11上に配されている。感温素子9は内部端子蓋6と絶縁板8との間に配され、内部端子蓋6と外部端子蓋4とに電気的に接続している。電池温度が60°Cを超えるとスイッチB1内の形状記憶合金からなる感温素子9が変形し、回路の接続を充電回路から放電回路に切り替える機能を備えている。そのため、充電器が故障した場合に想定される連続充電による過充電や大電流充電の場合に、電池の漏液や特性劣化等を防ぐことができる。

【0027】

図8は前記リチウムイオン二次電池の場合の充電回路、放電回路の簡略図である。図8(a)はスイッチB1の作動前または復帰時の回路接続状態である。この状態のときは、同極内部端子と同極外部端子がスイッチを通して導通状態であり、外部電源33からの電流を電池34に供給できる。一方、図8(b)はスイッチB1作動後の回路接続状態である。この状態のときは、内部端子と外部端子がスイッチによりその導通が切断されると同時に、異極内部端子間がスイッチを通して導通されるので、外部電源33からの電流供給を遮断すると同時に電池34が放電される。図8中のRは放電時に大電流が流れないようするための抵抗体(10Ω)であり、急激な放電による発熱を防ぐものである。Rの抵抗値は一定値に限定されるものではなく、電池のサイズ、性能等により随時設定されるものである。また、スイッチB1を設置する位置は、電池ケース上部に限定されるものではなく、外部電源と電池をつなぐ回路上で電池温度を感知できる位置であれ

ばいずれの場所であってもかまわない。ここで使用の形状記憶合金B2はその温度が25℃付近に下がると、もとの形状に変形復帰する復帰型である。尚、この形状記憶合金、すなわちスイッチの作動及び復帰温度は、電池温度60℃や25℃に限定されるものではなく、電池のサイズや性能、使用温度範囲等により隨時設定されるものである。

【0028】

これにより連続的な充電（過充電）状態にさらされても、電池温度上昇により充電が止まり、かつ放電されることにより電池の信頼性が確保できる。また、スイッチを繰り返し切り替えが可能な復帰型のものを使用することにより、例えば充電器を正常なものに取りかえることにより、電池の再使用も可能となる。

【0029】

【実施例】

ここで、実施の形態で記述した、図1、2に示すようなりチウムイオンポリマー電池を作成し、実施例1の電池、図5、図6、図7に示すようなりチウムイオン二次電池を作成し、実施例2の電池とした。他方、スイッチA1を設置していない以外は前記実施例1と同条件でリチウムイオンポリマー電池を作成し、従来例1の電池とした。また、スイッチB1を設置せず、安全機構のない封口蓋を用いた以外は前記実施例2と同条件でリチウムイオン二次電池を作成し、従来例2の電池とした。

【0030】

そしてこれら実施例1、実施例2、従来例1、従来例2の各電池を10セルづつ作成し、それぞれ3Cの定電流連続充電試験を行った。この結果を（表1）に示す。さらにこの連続充電後の電池を150℃雰囲気で1時間放置した。（表1）にこの結果もあわせて示す。尚、表中の数字は電池の漏液に至らなかった確立（%）である。

【0031】

【表1】

電池	3C連続充電後	150°C放置後
実施例1	100	100
実施例2	100	100
従来例1	40	10
従来例2	30	0

【0032】

(表1) からわかるように、本発明は連続充電時は言うまでもなく連続充電後の電池の信頼性をも向上させている。

【0033】

次に、これら実施例1、実施例2、従来例1、従来例2の各電池を10セルづつ作成し以下の電池性能比較評価を行った。まず、それぞれ充電を4.2V最大電流0.7C 3時間定電流定電圧、放電を1C定電流で終止電圧3.0Vまでを行い、初期電池放電容量を確認した。続いて4.4V最大電流0.7Cの定電流定電圧充電を3時間行った後、85°C雰囲気に3日間放置した。最後に85°C放置後の電池を1C定電流で3.0Vまで放電後、再度4.2V最大電流0.7C 3時間の定電流定電圧充電、1C定電流で3.0Vまでの放電を行い、85°C放置後電池放電容量を確認した。これらの結果より電池の放電容量維持率(%, 85°C放置後の放電容量 / 85°C放置前の放電容量)を算出し、(表2)に示した。

【0034】

【表2】

電池	放電容量維持率
実施例1	95
実施例2	96
従来例1	70
従来例2	80

【0035】

(表2) からわかるように、本発明は電池の高温保存特性をも向上させている。また、60℃までの充放電特性やサイクル特性や、その他の電池の通常使用範囲条件の電池特性においては、実施例1、実施例2、従来例1、従来例2の間で差は見られなかった。

【0036】

尚、前記実施例では形状記憶合金を用いたスイッチを例示したが、温度を感知して作動するもので、かつ復帰型のものであれば、特に限定しない。

【0037】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、連続的な充電(過充電)状態にさらされても、電池温度上昇により充電が止まり、かつ放電されることにより電池の信頼性が確保できる。また、スイッチを繰り返し切り替えが可能な復帰型のものを使用することにより、例えば充電器を正常なものに取りかえることにより、電池の再使用も可能となる。このように、電池が連続充電状態、過充電状態、充電状態で室温または高温に放置されても漏液せず、かつその特性を維持できる信頼性に優れた電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1の電池の上面図

【図2】

本発明の実施例1の電池の断面図

【図3】

本発明の実施例1の電池に設置したスイッチの断面図

【図4】

(a) 本発明の実施例1のスイッチ作動前または復帰後の回路概略図

(b) 本発明の実施例1のスイッチ作動後の回路概略図

【図5】

本発明の実施例2の電池の縦断面図

【図6】

本発明の実施例2の正極の断面図

【図7】

本発明の実施例2の負極の断面図

【図8】

(a) 本発明の実施例2のスイッチ作動前または復帰後の回路概略図

(b) 本発明の実施例2のスイッチ作動後の回路概略図

【図9】

本発明の実施例2の電池に設置したスイッチの断面図

【図10】

本発明の一実施の形態における非水二次電池を示す図

【符号の説明】

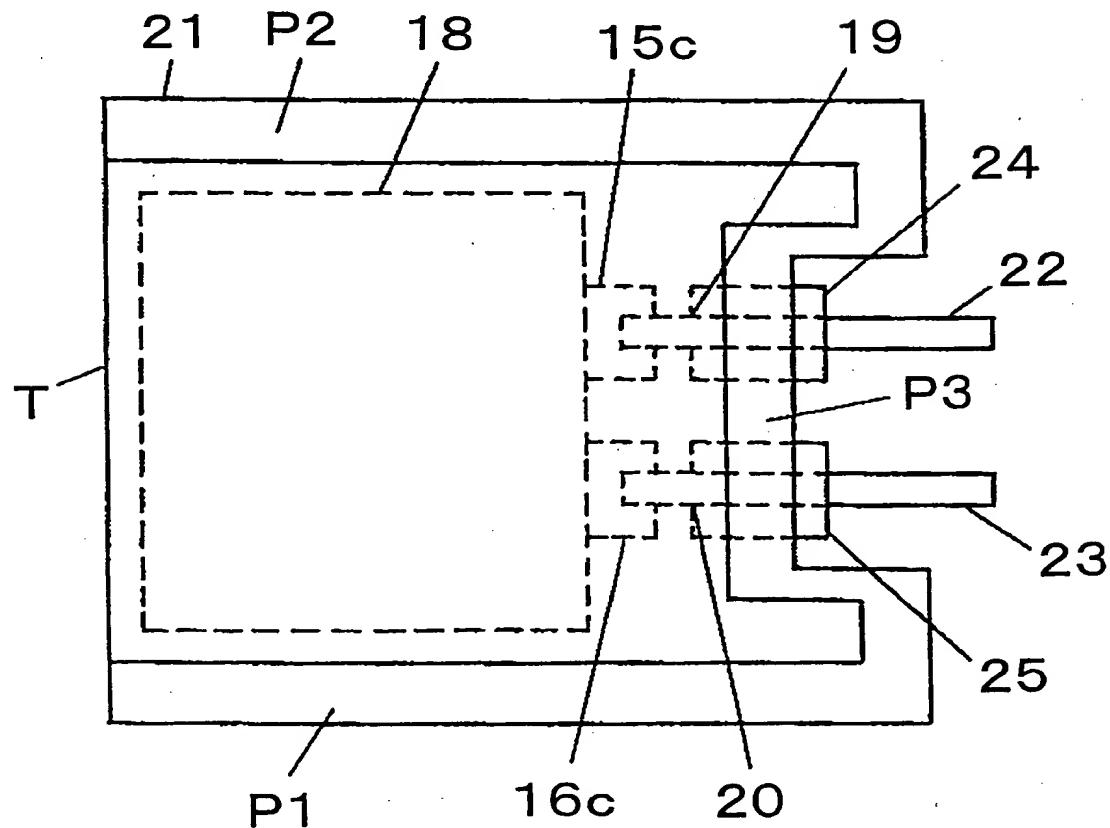
- 1 感温素子
- 2 絶縁体
- 3、3a、3b 導電板
- 4 外部端子蓋
- 5 リング
- 6 内部端子蓋
- 7 ガスケット
- 8 絶縁板
- 9 感温素子

- 1 0 電池外装ケース
- 1 1 絶縁物
- 1 2 リング5 内側突起部
- 1 3 ガスケット7 の穴部
- 1 4 絶縁板8 の開口部
- 1 5 正極
- 1 5 a 正極集電体
- 1 5 b 正極活物質層
- 1 5 c 正極リード取り付け部
- 1 6 負極
- 1 6 a 負極集電体
- 1 6 b 負極活物質層
- 1 6 c 負極リード取り付け部
- 1 7 セパレータ
- 1 8 発電要素
- 1 9 正極リード
- 2 0 負極リード
- 2 1 アルミラミネート袋
- 2 2、2 3 出入力端子
- 2 4、2 5 絶縁保護フィルム
- 2 6 外部電源
- 2 7 電池
- 2 8 正極
- 2 8 a 正極集電体
- 2 8 b 正極活物質層
- 2 9 負極
- 2 9 a 負極集電体
- 2 9 b 負極活物質層
- 3 0 ポリエチレン製多孔質フィルム

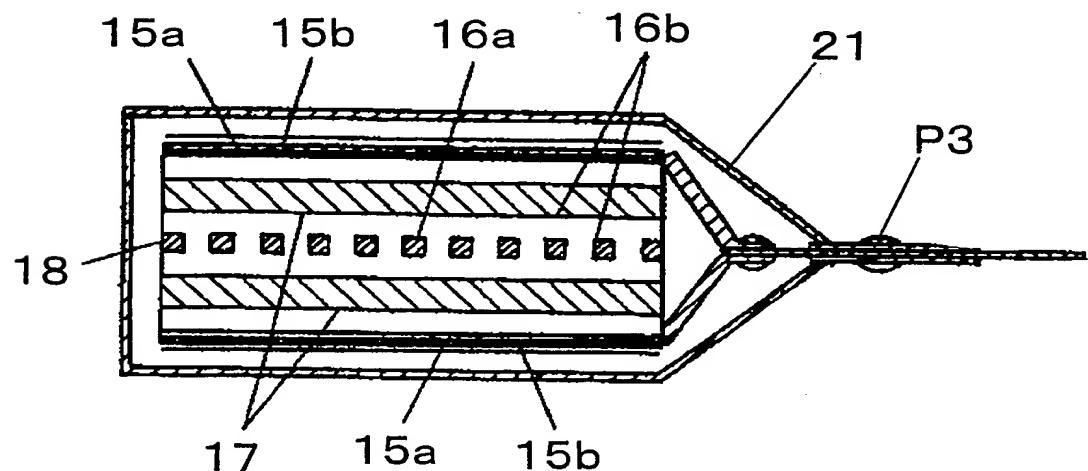
- 3 1 正極リード
- 3 2 負極リード
- 3 3 外部電源
- 3 4 電池
- P 1 アルミラミネートフィルム熱溶着部
- P 2 アルミラミネートフィルム熱溶着部
- P 3 アルミラミネートフィルム熱溶着部
- T アルミラミネートフィルム折り曲げ部
- A 1 スイッチ
- A 2 復帰型形状記憶合金
- R 抵抗体
- B 1 スイッチ
- B 2 復帰型形状記憶合金

【書類名】 図面

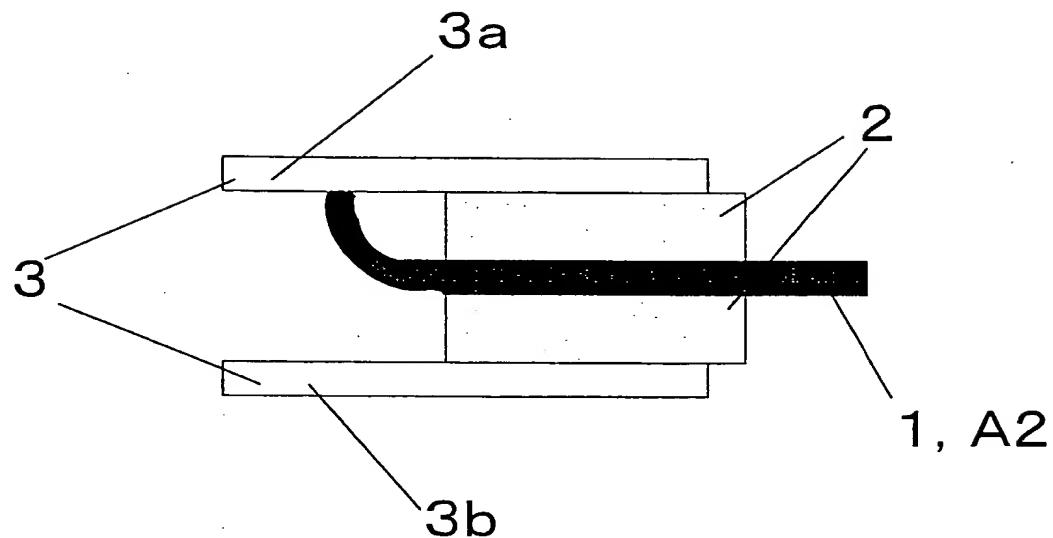
【図1】



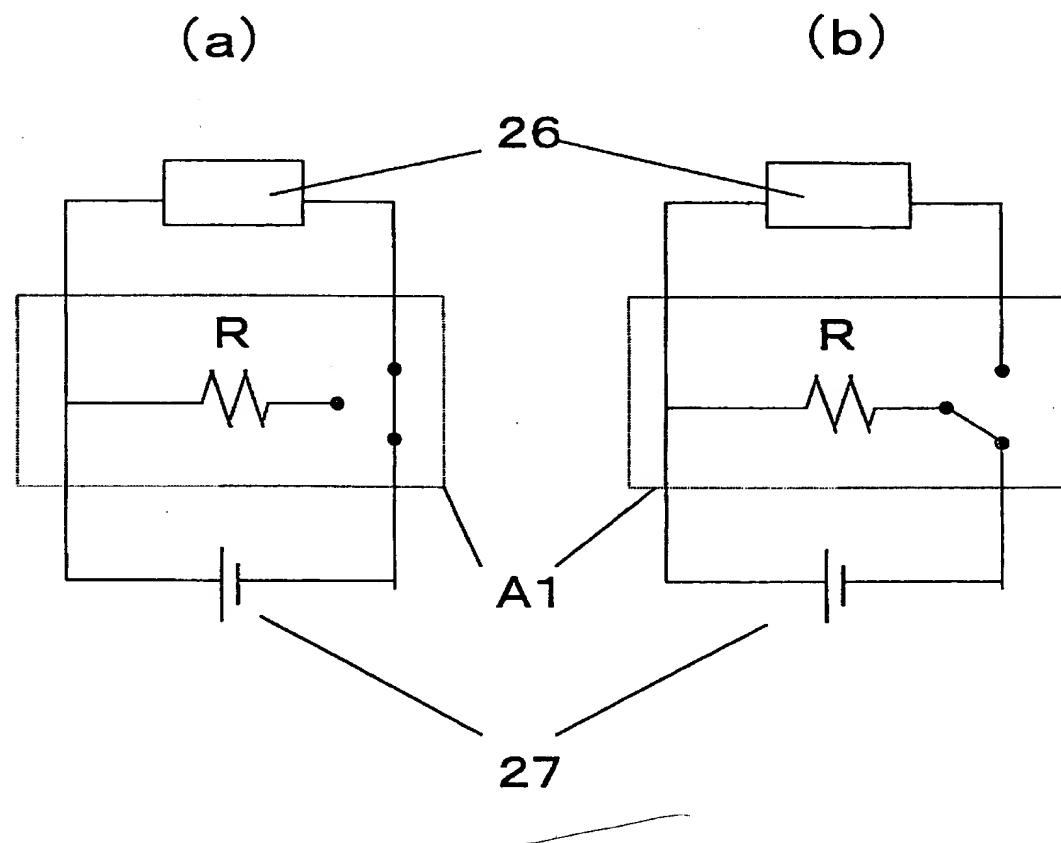
【図2】



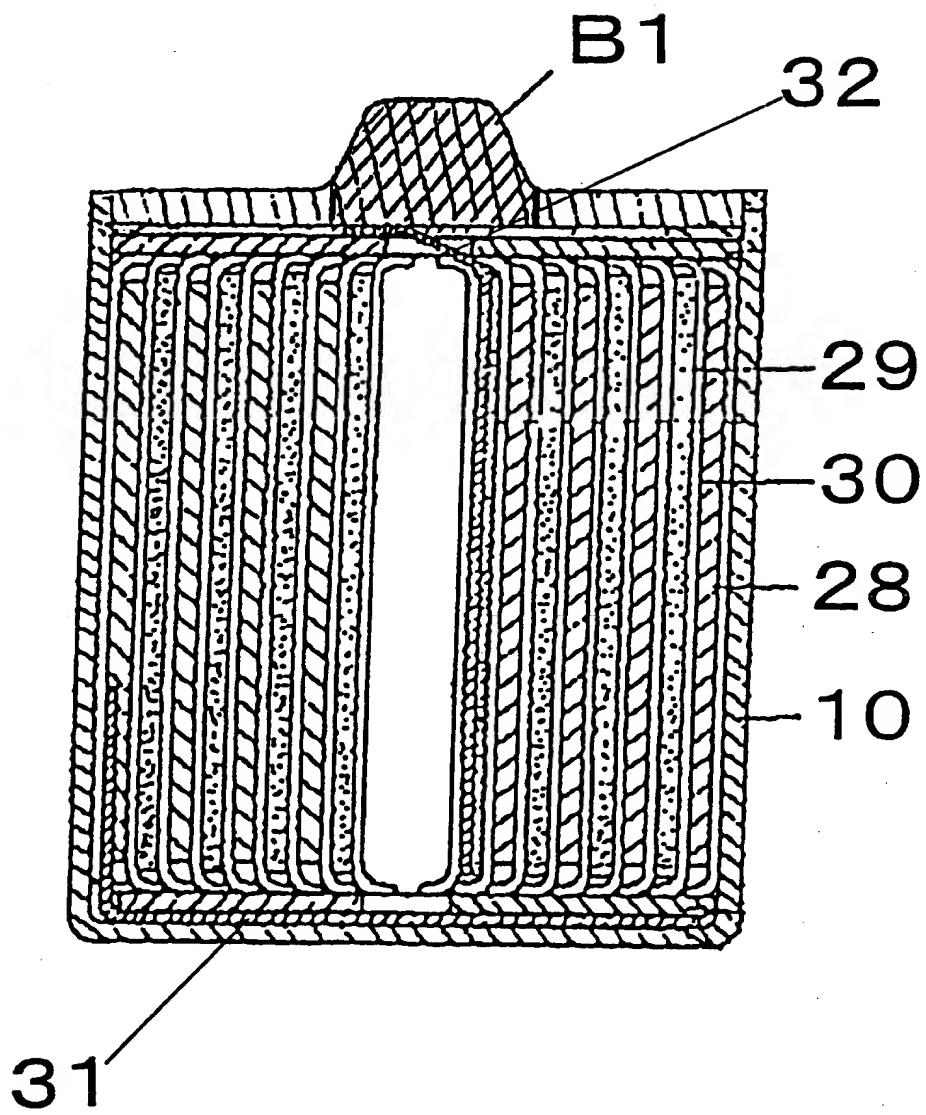
【図3】



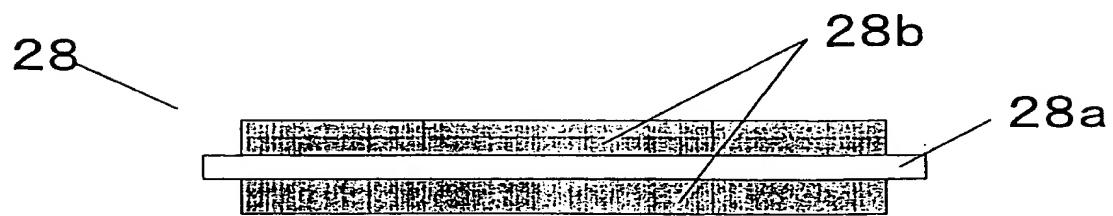
【図4】



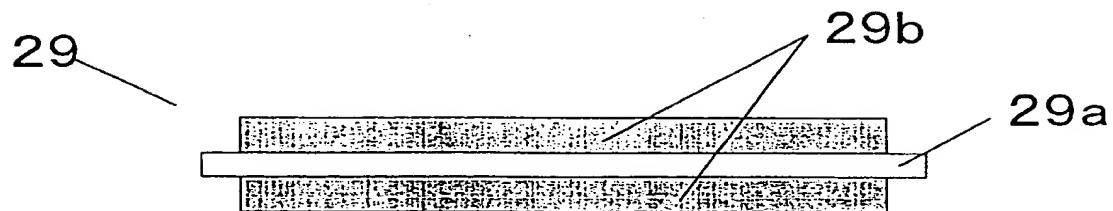
【図5】



【図6】



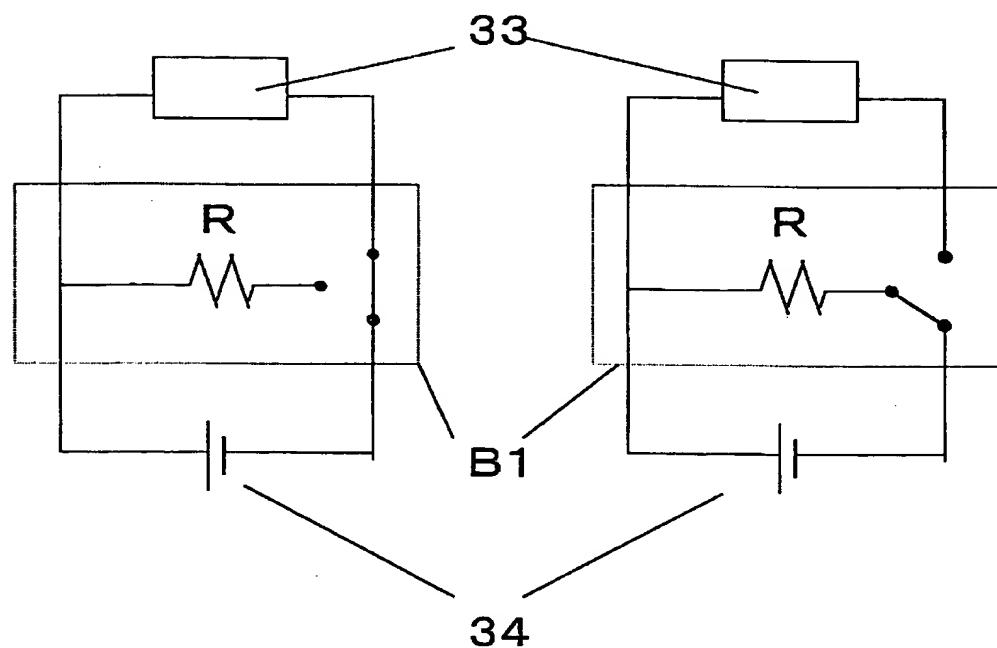
【図7】



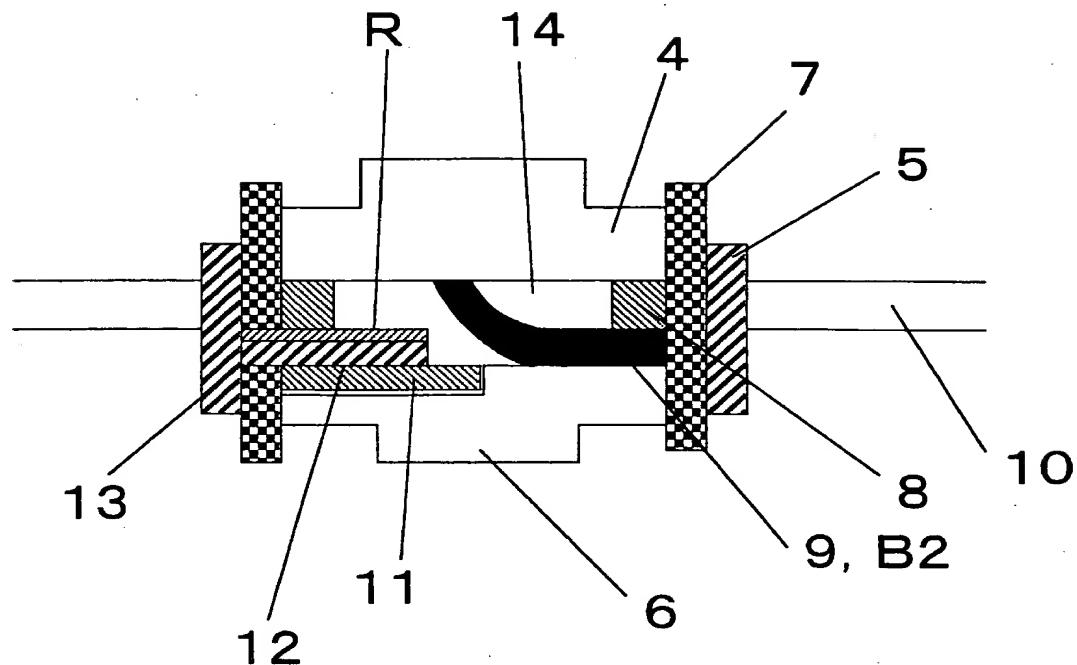
【図8】

(a)

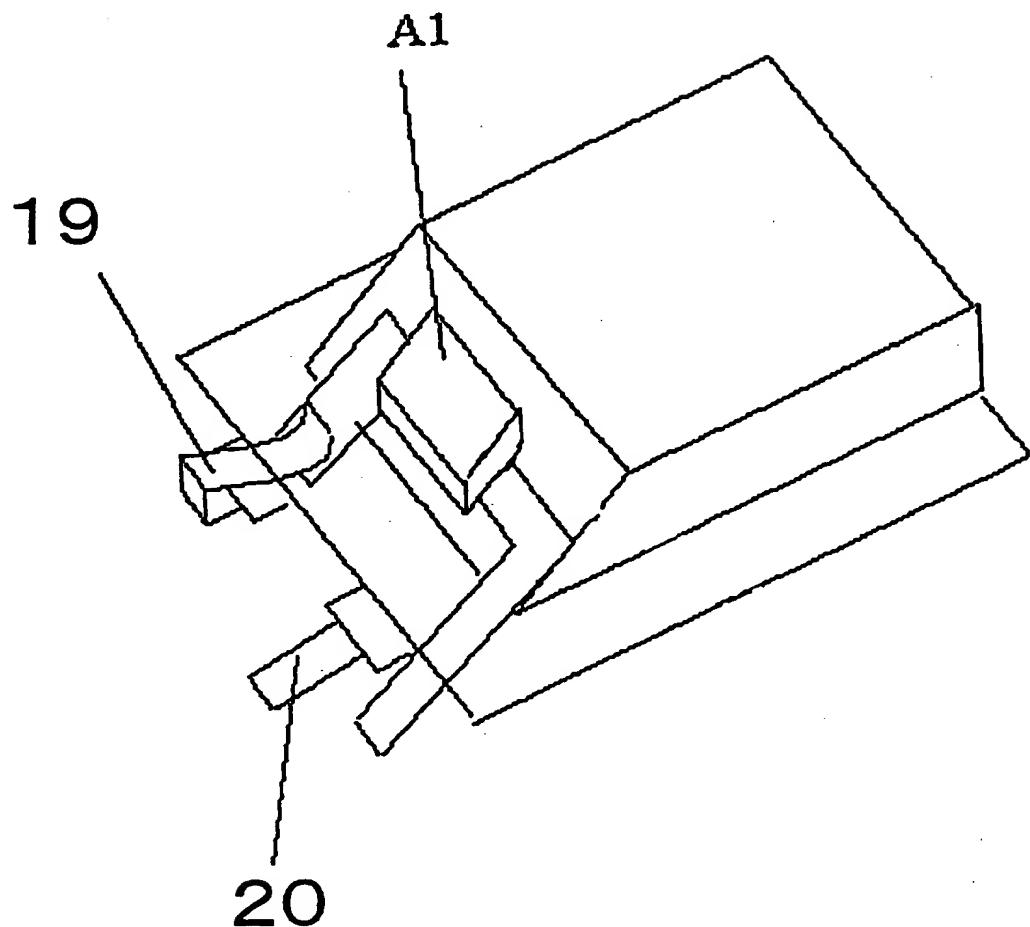
(b)



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水二次電池が連続的な充電にさらされても、また過充電状態で高温にさらされても、電池が漏液せず、かつ放電性能も維持できる信頼性の高い電池の実現をはかる。

【解決手段】 熱応動で外部電源からの充電回路を切斷すると同時に放電回路に切り替え接続する復帰型のスイッチを電池に具備させる。

【選択図】 図3

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社